

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv, V

009687632 **Image available**

WPI Acc No: 1993-381186/ 199348

Related WPI Acc No: 1998-257437; 1998-257438

XRAM Acc No: C93-169170

XRPX Acc No: N93-294545

Solar battery mfr. - includes forming porous layer on wafer by
anodisation, forming insulation layer on porous layer and forming
substrate by patterning NoAbstract

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5283722	A	19931029	JP 9216520	A	19920131	199348 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9216520 A 19920131

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5283722	A	11	H01L-031/04	

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04292022 **Image available**
SOLAR BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

PUB. NO.: 05-283722 [J P 5283722 A]
PUBLISHED: October 29, 1993 (19931029)
INVENTOR(s): NISHIDA AKIYUKI
 SAKAGUCHI KIYOBUMI
 YONEHARA TAKAO
APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP
 (Japan)
APPL. NO.: 04-016520 [JP 9216520]
FILED: January 31, 1992 (19920131)
INTL CLASS: [5] H01L-031/04; H01L-021/20
JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 35.1 (NEW
 ENERGY SOURCES -- Solar Heat)
JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass
 Conductors)
JOURNAL: Section: E, Section No. 1501, Vol. 18, No. 66, Pg. 113,
 February 03, 1994 (19940203)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide a method to obtain a thin film crystal solar battery by exfoliating the epitaxial layer grown on an Si wafer.

CONSTITUTION: A porous Si layer 303 is formed on an Si wafer 301 by anodic formation, a patterned insulating layer 302 is provided thereon, and an epitaxial Si layer 304 is grown by a selective epitaxial growth method. After the insulating layer 302 has been removed through a void 305, the epitaxial Si layer 304 is separated from the wafer 301 by selectively etching the porous Si layer 303 only. The separated Si 304 is fixed to a metal substrate, and a solar battery is formed. As a result, a thin film crystal solar battery of high quality can be obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-283722

(43) 公開日 平成5年(1993)10月29日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04 21/20		9171-4M 7376-4M 7376-4M	H 0 1 L 31/04	A X

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平4-16520
(22) 出願日 平成4年(1992)1月31日

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 西田 彰志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72) 発明者 坂口 清文
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72) 発明者 米原 隆夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(74) 代理人 弁理士 丸島 健一

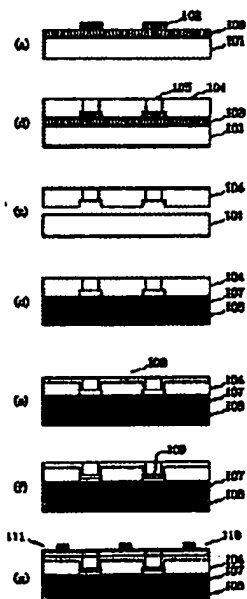
(54) 【発明の名称】 太陽電池の製造方法及び該方法で得られる太陽電池

(57) 【要約】

【目的】 S i ウエハ上に成長させたエピタキシャル層を剥離して薄膜結晶太陽電池を得る方法を提供する。

【構成】 S i ウエハ301上に陽極化成により多孔質S i 層303を形成し、その上にバターンニングした絶縁層302を設け、選択的エピタキシャル成長法によりエピタキシャルS i 層304を成長させ、空隙305を通して絶縁層302を除去した後選択的エッチングにより多孔質S i 層303のみをエッチングすることによりエピタキシャルS i 層304をウエハ301より分離する。分離したS i 層304は金属基板上に固着して太陽電池を形成する。

【効果】 高品質な薄膜結晶太陽電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウエハ上に成長させたエピタキシャル膜を用いた太陽電池の製造方法において、

1) 前記ウエハの片側表面に陽極化成により多孔質層を形成する工程と、

11) 前記多孔質層上に絶縁層を形成してパターニングにより該絶縁層の一部のみを残して基板を作製する工程と、

111) 選択的エピタキシャル成長法により前記基板の前記絶縁層以外の多孔質上にシリコン層を成長させる工程と、

1v) 前記シリコン層の表面に半導体接合を形成する工程と、

v) 前記絶縁層上に形成される空隙を通して前記絶縁層及び多孔質層をエッチングにより除去して前記シリコン層を基板より分離する工程とを含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項2】 前記半導体接合が不純物導入により形成される請求項1に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項3】 前記不純物導入がイオン打ち込みまたは熱拡散を用いて行われる請求項1あるいは請求項2に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項4】 前記不純物導入が前記のシリコン層の成長中に同時に行われる請求項1あるいは請求項2に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項5】 1) シリコンウエハの片側表面に陽極化成により多孔質層を形成する工程と、

11) 前記多孔質層上に絶縁層を形成してパターニングにより該絶縁層の一部のみを残して基板を作製する工程と、

111) 選択的エピタキシャル成長法により前記基板の前記絶縁層以外の多孔質上にシリコン層を成長させる工程と、

1v) 前記シリコン層の表面に半導体接合を形成する工程と、

v) 前記絶縁層上に形成される空隙を通して前記絶縁層及び多孔質層をエッチングにより除去して前記シリコン層を基板より分離する工程とを経て得られたことを特徴とする太陽電池。

【請求項6】 前記半導体接合が不純物導入により形成された請求項5に記載の太陽電池。

【請求項7】 前記不純物導入がイオン打ち込みまたは熱拡散を用いて行われた請求項5あるいは請求項6に記載の太陽電池。

【請求項8】 前記不純物導入が前記のシリコン層の成長中に同時に行われた請求項5あるいは請求項6に記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は太陽電池の製造方法及び

太陽電池に関する。特にエネルギー変換効率が良好な太陽電池の製造方法及び太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種機器において、駆動エネルギー源として太陽電池が利用されている。

【0003】 太陽電池は機能部分にpn接合を用いており、該pn接合を構成する半導体としては一般にシリコンが用いられている。半導体として使用されるシリコンの形態には単結晶、多結晶およびアモルファスがある。大面積化および低コスト化の点からはアモルファスシリコンが有利とされているが、光エネルギーを起電力に変換する効率や安定性の点からは、単結晶シリコンを用いるのが好ましい。

【0004】 近年においては、アモルファスシリコンなみの低コストと単結晶シリコンなみの高エネルギー変換効率とを得る目的で多結晶シリコンの使用が検討されている。ところが、従来提案されている方法は単結晶シリコンの場合と全く同様に塊状の多結晶をスライスして板状体とし、これを用いるために厚さを0.3mm以下にすることは困難であり、従って光量を十分に吸収するのに必要以上の厚さとなり、この点で材料の有効利用が十分ではなかった。即ちコストを下げるためには十分な薄型化が必要である。最近では溶融したシリコンの液滴を鋳型に流し込むスピニング法によりシリコンシートを形成する方法が提案されているが、厚さは最低でも0.1mm~0.2mm程度となり結晶シリコンとして光吸収に必要な十分な膜厚(20~50μm)に比べまだ薄型化が十分ではない。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】 そこで、いっそのこと単結晶シリコン基板上に成長した薄膜のエピタキシャル層を基板から分離(剝離)して太陽電池に用いることで高エネルギー変換効率と低コスト化を達成する試みが提案されている(Milnes, A. G. and Feucht, D. L., "Peel-off Film Technology Solar Cells", IEEE Photo-voltaic Specialist Conference, p. 338, 1975)。

【0006】 しかしながら上述の方法では基板となる単結晶シリコンと成長エピタキシャル層との間にSiGeの中間層を挿入させてヘテロエピタキシャル成長させた上に、さらにこの中間層を選択的に溶融させて成長層を剥す必要がある。一般的にヘテロエピタキシャル成長させた場合格子定数が高なるため成長界面で欠陥が誘起されやすい。また異種材料を用いるという点でプロセス・コスト的に有利であると言えない。

【0007】 一方、U. S. Pat. No. 4, 816, 420に開示されている方法、すなわち、マスク材を介して結晶基板上に選択的エピタキシャル成長および横方向成長法によりシート状の結晶を形成した基板よ

3

り分離することを特徴とする太陽電池の製造方法により薄型の結晶太陽電池が得られることが示された。

【0008】しかし、上述の方法においてマスク材に設けられる開口部はライン状であり、このラインシードより選択的エピタキシャル成長および横方向成長を用いて成長させたシート状の結晶を分離するには結晶の間を利用して機械的に割すためにラインシードの形状がある程度の大きさ以上では基板との接触面積が多くなるので割す途中でシート状結晶の破損を惹き起こしてしまう。特に太陽電池の大面积化を図る場合にはどんなにライン幅を狭くしても（実際的には1μm前後）ライン長が数mm～数cmあるいはそれ以上の大きさになれば致命的な問題となる。

【0009】また上述の方法においてマスク材としてSiO₂を用いて1000℃の基板温度で選択的エピタキシャル成長および横方向成長によりシリコン薄膜を成長させる例が示されているが、このような高温において成長するシリコン層とSiO₂との反応によってシリコン層/SiO₂界面近傍においてシリコン層側にかなりの積層欠陥（面欠陥）が導入される場合がある。このような欠陥は太陽電池としての特性に多大な悪影響を与える。

【0010】本発明の方法は上記従来技術の持つ欠点を除去し、良質な薄膜単結晶太陽電池の製造方法を提供するものである。

【0011】本発明の目的は単結晶半導体を用いることで高品質な太陽電池を提供することにある。

【0012】また本発明の他の目的はシリコンウエハ上に形成したエピタキシャル層をSUS基板等の基板に転写することにより安価な太陽電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、上述の従来技術における問題を解決し、上記の目的を達成すべく本発明者らによる鋭意研究の結果完成に至ったものである。すなわち、本発明の太陽電池の製造方法は、シリコンウエハ上に成長させたエピタキシャル膜を用いた太陽電池の製造方法において、i) 前記ウエハの片側表面に陽極化成により多孔質層を形成する工程と、ii) 前記多孔質層上に絶縁層を形成してパターニングにより該絶縁層の一部のみを残して基板を作製する工程と、iii) 選択的エピタキシャル成長法により前記基板の前記絶縁層以外の多孔質上にシリコン層を成長させる工程と、iv) 前記シリコン層の表面に半導体接合を形成する工程と、v) 前記絶縁層上に形成される空隙を通して前記絶縁層及び多孔質層をエッチングにより除去して前記シリコン層を基板より分離する工程とを含むことを特徴とするものである。

【0014】本発明の太陽電池は、i) シリコンウエハの片側表面に陽極化成により多孔質層を形成する工程

4

と、ii) 前記多孔質層上に絶縁層を形成してパターニングにより該絶縁層の一部のみを残して基板を作製する工程と、iii) 選択的エピタキシャル成長法により前記基板の前記絶縁層以外の多孔質上にシリコン層を成長させる工程と、iv) 前記シリコン層の表面に半導体接合を形成する工程と、v) 前記絶縁層上に形成される空隙を通して前記絶縁層及び多孔質層をエッチングにより除去して前記シリコン層を基板より分離する工程とを経得られたことを特徴とするものである。

【0015】本発明の主要な技術は図3に示されるようにシリコンウエハの表面をHF溶液中で陽極化成により多孔質化し、その上に部分的に形成された非核形成面と多孔質表面を用いて行われる選択的エピタキシャル成長によりシリコン層を積層し、非核形成面上の空隙を通して多孔質層を選択的エッチングにより除去することで単結晶シリコン薄膜を形成することにある。

【0016】ここで選択的エピタキシャル成長法の一般的な原理について簡単に説明する。選択的エピタキシャル成長法とは、気相成長法等を用いてエピタキシャル成長を行う場合に、図2(a)、(b)に示されるように、シリコンウエハ上に形成された酸化膜などの絶縁層上では核形成が起きないような条件で絶縁層以外の露出したシリコン表面を種結晶としてエピタキシャル成長を行う選択的結晶成長法である。

【0017】陽極化成による多孔質シリコンの形成には陽極反応に正孔が必要であり、そのため主に正孔の存在するp型シリコンで多孔質化が行なわれるとされている(T. Unagami, J. Electrochem. Soc., vol. 127, 476 (1980))。

【0018】しかし、一方で低抵抗n型シリコンであれば多孔質化されるという報告もあり(R. P. Holmstrom and J. Y. Chi, Appl. Phys. Lett., vol. 42, 386 (1983))、p型n型の別を問わず低抵抗シリコンで多孔質化が可能である。単結晶シリコンを陽極化成して得られた多孔質シリコンは、透過電子顕微鏡の観察によると数百Å程度の極小の孔が形成されており、その密度は単結晶シリコンの半分以下になる。にもかかわらず単結晶性は維持されており、多孔質シリコンの上にLPCVD法等でエピタキシャル層が成長することは一般によく知られている。さらに多孔質シリコンは上述のようにその内部に大量の空隙が存在し体積に比べて表面積が飛躍的に増大するため、その化学エッチング速度は、通常の単結晶シリコンのエッチング速度に比べて著しく増進される。

【0019】また、通常の結晶シリコンと多孔質シリコンの選択的エッチング液としては従来NaOH水溶液のみであり、このNaOH水溶液を用いた多孔質シリコンの選択的エッチングでは、Naイオンがエッチング表面に吸着するため不純物汚染をもたらすという問題がある。

6

【0020】本発明者らは実験を重ね、多孔質シリコン層の上面に部分的に非枝形成面となる絶縁層を形成することで絶縁層と多孔質表面を用いて選択的エピタキシャル成長により多孔質表面上のみに単結晶シリコン層が形成出来ること、および絶縁層上の空隙を通して結晶シリコンに対してエッチング作用を持たないフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合溶液で多孔質シリコン層のみを選択的にエッチングできることを見出した。その結果、金属基板等の非単結晶基板上に良質な薄膜単結晶シリコン層が転写可能であるという知見を得、本発明の完成に至った。以下に本発明者らの行なった実験について詳述する。

【0021】(実験1) 多孔質シリコンの形成
500 μm の厚みを持った比抵抗0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ のp*

*型(100)単結晶シリコンウエハをHF水溶液中で陽極化成を行なった。陽極化成条件を表1に示す。

【0022】得られた多孔質シリコン層の表面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、平均約600 \AA 径の孔が形成されていた。また高分解能走査型電子顕微鏡で多孔質シリコン層の断面を観たところ、同様に微小な孔が基板に垂直な方向に形成されているのが確認された。また、表1の条件で陽極化成の時間を長くして多孔質シリコン層の厚みを多くし、密度について測定したところ、多孔質シリコン層の密度は1.1 g/cm^3 であることがわかり、単結晶シリコンに比べて約半分となっていた。

【0023】

[表1]

表 1

印加電圧	2.6 V
電流密度	30 mA/cm^2
陽極化成溶液	$\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$
時 間	1 min
多孔質層の厚み	2.5 μm

(実験2) 多孔質シリコンを用いた選択的エピタキシャル成長法

実験1で形成したウエハ上の多孔質シリコン層の表面に図3(a)に示すように絶縁層302として熱酸化膜を3000 \AA 形成し、フォトリソグラフィーを用いてエッチングを行い、一边が $a=70 \mu\text{m}$ の正方形にパターンニングして $b=400 \mu\text{m}$ の間隔で設けた。次に通常の減圧CVD法(LPCVD法)により選択的エピタキシャル成長を行なった。原料には SiH_4/HCl を用い、キャリア

ガスとして H_2 をさらに絶縁層の酸化膜上での核の発生を抑制するために HCl を添加した。このときの成長条件を表2に示す。

【0024】成長終了後の結晶成長表面の様子を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察したところ、図3(b)のようになっていることが確認された。

【0025】

[表2]

表 2

ガス流量比 l/min	基板温度 $^{\circ}\text{C}$	圧力 Torr	成長時間 min
$\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2 =$ 0.5/2/100	950	100	40

ここでは平坦な表面が得られており、また成長層の断面を透過型電子顕微鏡で観たところ、良好な結晶性を有する単結晶エピタキシャル層となっているのが確認され

た。また成長前と成長後の基板上方から見た様子をそれぞれ図4(a)、図4(b)に示す。エピタキシャル層が絶縁層上でovergrowthするために空隙の大

きさは絶縁層のそれよりも小さくなっている。

【0026】(実験3) 多孔質シリコンの選択的エッチング

実験1と同じ条件で作製した多孔質シリコンに対するフッ酸とアルコールおよび過酸化水素水との混合溶液によるエッチングについて調べた。

【0027】図5に、多孔質シリコンと単結晶シリコンとを49%フッ酸と100%エチルアルコールと30%過酸化水素水との混合液(10:6:50)に攪拌することなしに浸漬したときのエッチングされた多孔質シリコンと単結晶シリコンの厚みの時間依存性を示す。多孔質シリコンと単結晶シリコンのエッチング開始前の厚さはそれぞれ300 μ m、500 μ mであった。

【0028】多孔質シリコンと単結晶シリコンとを上記混合液に室温で浸漬して厚みの減少を測定したところ、多孔質シリコンは急速にエッチングされ、40分間で107 μ m、更に80分経過後で244 μ mもエッチングされた。このような高いエッチング速度にも関わらず、エッチング後の表面は非常に平坦であった。これに対し、単結晶シリコンでは120分経過後でもエッチングされた厚さは50 μ m以下であり、ほとんどエッチングされなことが明らかとなった。

【0029】(実験4) 絶縁層および多孔質層除去によるエビタキシャル膜の分離

実験2で得られた多孔質シリコン304上にエビタキシャル膜305の成長したウエハをHF水溶液中に浸し空隙303を通じて絶縁層である酸化膜302をエッチングして除去した(図3(c))。次にウエハを上記と同じ混合エッチング液に浸漬して放置したところ、空隙303を通して多孔質シリコンのみが選択的にエッチングされ、エビタキシャル膜305がウエハから分離された(図3(d))。水洗/乾燥後にエビタキシャル表面(多孔質層に面していた側)の様子を高分解能走査型電子顕微鏡で観察したところ、非常に表面の平坦な単結晶シリコン層が約13 μ mの厚さで形成されていた。また、ウエハの表面(多孔質層に面していた側)を同様に見たところ、やはり非常に平坦であった。

【0030】(実験5) 太陽電池の形成

実験1乃至4の結果を基にして太陽電池を作製した。実験1と同様にして表1の条件でシリコンウエハ上に多孔質シリコン層を形成した。多孔質シリコンの表面に絶縁層として熱酸化膜を3000 \AA 形成し、一辺が $a=70\mu\text{m}$ の正方形にパターニングして $b=400\mu\text{m}$ の間隔で設けた。次に通常のLPCVD装置により選択的エビタキシャル成長を表2の条件で行なった。実験4と同様にしてウエハをHF水溶液中に浸し空隙を通じて酸化膜を除去し、さらにフッ酸/エチルアルコール/過酸化水素水の混合液に浸漬して多孔質シリコンを選択的にエッチングし、ウエハとエビタキシャル膜を分離した。分離したエビタキシャル膜を洗浄/乾燥させた後に、金属

基板(Cr基板)上に置き、 N_2 中600℃でアニールして金属(Cr)とエビタキシャル層との界面にシリサイド層を形成して金属基板上にエビタキシャル層を固着させた。

【0031】次に O_2 雰囲気中で900℃に保ち、エビタキシャル層の表面およびエビタキシャル層の空隙内に露出している金属(Cr)の表面を同時に酸化した。HF水溶液でエビタキシャル層表面の酸化膜のみをエッチングし、シリコン面を露出させた。

【0032】次にエビタキシャル層の表面に $P=50\text{K eV}$ 、 $1\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ でイオン打ち込みを行い、550℃、1hour/800℃、30min/550℃、1hourの条件で連続アニールして不純物の活性化およびイオン打ち込みによるダメージの回復を行い、接合を形成した。最後にエビタキシャル層表面に透明導電膜および集電電極を真空蒸着して太陽電池を作製した。

【0033】このようにして多孔質上に成長させたエビタキシャル膜層をウエハから分離して形成した太陽電池の $AM1.5(100\text{ mW/cm}^2)$ 光照射下での電流-電圧特性($I-V$ 特性)について測定を行ったところ、セル面積 6 cm^2 で開放電圧0.56V、短絡光電流 30 mA/cm^2 、充填因子0.74、変換効率12.4%となり、良好な結晶太陽電池が得られた。

【0034】本発明の特徴は多孔質層を形成するウエハの再利用が可能であり、コスト的に有利であるという点である。

【0035】本発明に使用される多孔質シリコン層を形成するための陽極化成法にはフッ酸溶液が用いられ、HF濃度が10%以上で多孔質化が可能となる。陽極化成時に流す電流の量としてはHF濃度や所望とされる多孔質層の厚み等によって適宜決められるが、大体数 mA/cm^2 ~数十 mA/cm^2 の範囲が適当である。またHF溶液にエチルアルコール等のアルコールを添加することにより、陽極化成時に発生する反応生成気体の気泡を瞬時に攪拌することなく反応表面から除去でき、均一かつ効率よく多孔質シリコンを形成することができる。添加するアルコールの量はHF濃度や所望とする多孔質層の厚さによって適宜決められ、特にHF濃度が低くなりすぎないように注意して決める必要がある。

【0036】本発明において使用される多孔質シリコンの選択エッチング液としてはフッ酸とアルコールと過酸化水素水との混合液が用いられる。特に、過酸化水素水を添加することでシリコンの酸化を加速し、従って反応速度を無添加に比べて増速することが可能で、過酸化水素水の比率を変えることにより反応速度を制御することができる。またエチルアルコール等のアルコールを添加することによってエッチングによる反応生成気体の気泡を、攪拌することなく瞬時にエッチング表面から除去でき、均一かつ効率よく多孔質シリコンをエッチングできる。エッチング液の各溶液濃度およびエッチング時の

温度の条件は、多孔質シリコンのエッチング速度および多孔質シリコンと通常の単結晶シリコンとのエッチングの選択比が製造工程等で実用上差し支えない範囲、かつ上記アルコールの効果が増えなれない範囲において適宜決められる。

【0037】本発明において多孔質シリコン上に設けられる非核形成面となる絶縁層の材質としてはエピタキシャル成長中に核発生を抑制する点からその表面での核形成密度がシリコンのそれに比べてかなり小さいような材質が用いられる。例えば、 SiO_2 、 Si_3N_4 等が代表的なものとして使用される。また絶縁層の厚さについては特に規定はないが、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲とするのが適当である。

【0038】本発明における多孔質シリコン上に設けられる非核形成面の形状にはとくに規定はなく、どのような形でもよいが、正方形の場合には辺の長さとしては成長させるエピタキシャル層の厚さによって適宜定められるが $a = 30 \sim 300 \mu\text{m}$ が適当である。非核形成面の配置の仕方としては特に規定はないが格子点状が代表的なものとして挙げられる。非核形成面を配置する間隔（周期）としては非核形成面となる絶縁層の厚さおよびエピタキシャル層の厚さによって適宜定められるが、大体 $b = 50 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ の範囲とするのが適当である。

【0039】非核形成面となる絶縁層の形成法としては例えば、 SiO_2 については熱酸化法、常圧CVD法等が、また Si_3N_4 についてはLPCVD法、プラズマCVD法等が用いられる。

【0040】本発明に使用される選択的エピタキシャル成長法にはLPCVD法、スパッタ法、プラズマCVD法、光CVD法または液相成長法等がある。例えば、LPCVD法、プラズマCVD法または光CVD法等の気相成長法の場合に使用される原料ガスとしては SiH_4 、 Cl_4 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2 、 Si_2H_6 、 SiH_2F_2 、 SiF_4 等のシラン類およびハロゲン化シラン類が代表的なものとして挙げられる。またキャリアガスとしてあるいは結晶成長を促進させる還元雰囲気を得る目的で前記の原料ガスに加えて H_2 が添加される。前記原料ガスと水素との量の割合は形成方法および原料ガスの種類さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、好ましくは $1:10$ 以上 $1:1000$ 以下（導入流量比）が適当であり、より好ましくは $1:20$ 以上 $1:800$ 以下とするのが望ましい。

【0041】また前記気相成長法において、絶縁層上での核の発生を抑制する目的で HCl が用いられるが、原料ガスに対する HCl の添加量は形成方法および原料ガスの種類や絶縁層の材質、さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、概ね $1:0.1$ 以上 $1:100$ 以下が適当であり、より好ましくは $1:0.2$ 以上 $1:80$ 以下とされるのが望ましい。

【0042】液相成長法を用いる場合には H_2 あるいは

N_2 雰囲気中で Ga 、 In 、 Sb 、 Bi 、 Sn 等の溶媒中に Si を溶解させて溶媒を徐冷あるいは溶媒中に温度差をつけることによりエピタキシャル成長を行う。溶媒として Sn を用いると、得られる結晶は電氣的に中性であり、成長後あるいは成長中に適宜所望の不純物を添加することで所望のドーピング濃度で伝導型を決定することができる。

【0043】また本発明で使用する選択的エピタキシャル成長法における温度および圧力としては、形成方法および使用する原料ガスの種類、原料ガスと H_2 との流量比等の形成条件によって異なるが、温度については例えば通常のLPCVD法では概ね 600°C 以上 1260°C 以下が適当であり、より好ましくは 650°C 以上 1200°C 以下に制御されるのが望ましい。液相成長法の場合には溶媒の種類によるが Sn を用いる場合には 850°C 以上 1050°C 以下に制御されるのが望ましい。またプラズマCVD法等の低温プロセスでは概ね 200°C 以上 600°C 以下が適当であり、より好ましくは 200°C 以上 500°C 以下に制御されるのが望ましい。

【0044】同様に圧力については概ね $10^{-1} \text{ Torr} \sim 760 \text{ Torr}$ が適当であり、より好ましくは $10^{-1} \text{ Torr} \sim 760 \text{ Torr}$ の範囲が望ましい。

【0045】本発明の太陽電池の製造方法においてエピタキシャル膜を転写させる金属基板材料としては導電性が良好でシリコンとシリサイド等の化合物を形成する任意の金属が用いられ、代表的なものとして W 、 Mo 、 Cr 等が挙げられる。もちろん、それ以外であっても表面に上述の性質を有する金属が付着しているものであれば何でもよく、従って金属以外の安価な基板も使用可能である。シリサイド層の厚さについては特に規定はないが $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ とするのが望ましい。

【0046】また本発明の太陽電池の製造法において形成する接合の深さとしては導入される不純物の量にもよるが $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲とするのが適当であり、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ とするのが望ましい。

【0047】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0048】実施例1

前述したように、実験1～5と同様にして図1に示すプロセスによりエピタキシャルシリコン薄膜太陽電池を作製した。

【0049】 $500 \mu\text{m}$ 厚の p 型 (100) シリコンウエハ101 ($\rho = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$) に HFP 水溶液中で表3の条件で陽極化成を行ない、ウエハ101を多孔質化し多孔質シリコン層103を形成した（図1(a)）。

【0050】多孔質シリコン層103表面に通常の常圧CVD装置により絶縁層として SiO_2 を 4000 Å 増

積し、ウェットエッチングを行なって一辺が $a=120 \mu\text{m}$ の正方形にバターニングし、 $b=600 \mu\text{m}$ の間隔で格子点状に絶縁層102を設けた(図1(a))。 *

表 3

印加電圧	2.6 V
電流密度	30 mA/cm ²
陽極化成溶液	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=1:1:1
時間	2 min
多孔質層の厚み	5 μm

【0052】I.P.CVD装置により表4の形成条件で選択エピタキシャル成長を行いエピタキシャルシリコン層104を膜厚約50 μm で形成した(図1(b))。 *

表 4

ガス流量比 (l/min)	基板温度 (°C)	圧力 (Torr)	成長時間 (min)
SiH ₄ Cl ₂ /HCl/H ₂ = 0.5/1.6/100	950	100	40

【0054】実施4、5と同様にしてウエハをHF水溶液に浸し空隙を通してSiO₂絶縁層102を除去し、さらに49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水の混合溶液(10:6:50)に浸漬させて多孔質層108の選択的エッチングを行なった(図1(c))。分離したエピタキシャル層104をCrを蒸着したSUS基板101上に置き、実施5と同様なアニール処理によりCr面とエピタキシャル層との界面にシリサイド層107を形成してエピタキシャル層104を基板に固定した(図1(d))。次にエピタキシャル層104の表面にPOC13を拡散源として900°Cの温度でPの熱拡散を行ってn⁺層108を形成し、0.5 μm 程度の接合深さを得た(図1(e))。形成されたn⁺層108表面のデッド層をウェット酸化後、エッチングにより除去し、約0.2 μm の適度な表面濃度をもった接合深さを得た。このときのウェット酸化工程でエピタキシャル層の空隙内に露出しているCrの表面も酸化され絶縁層109が形成される(図1(f))。

【0055】最後にEB(Electron Beam)蒸着によりITO透明導電膜(820Å)/集電電

極(Cr/Ag/Cr(200Å/1 μm /400Å))をn⁺層上に形成した(図1(h))。

【0056】このようにして得られた薄膜結晶シリコン太陽電池についてAM1.5(100mW/cm²)光照射下でのI-V特性について測定したところ、セル面積6 cm²で開放電圧0.58V、短絡光電流32mA/cm²、曲線因子0.75となり、エネルギー変換効率13.9%を得た。このようにウエハから分離(剝離)したエピタキシャル層を用いて良好な特性を示す薄膜結晶太陽電池が作製出来た。

【0057】実施例2

実施例1と同様にしてp-n薄型結晶太陽電池を作製した。500 μm 厚のn型(100)シリコンウエハ101($\rho=0.01 \Omega \cdot \text{cm}$)にHF水溶液中で表1の条件で陽極化成を行ない、ウエハ101に多孔質シリコン層103を形成した。

【0058】I.P.CVD装置を用いてSi₃N₄を3000Å堆積し、RIE(Reactive Ion Etching)装置を用いて実施例1と同様にして $a=100 \mu\text{m}$ 、 $b=500 \mu\text{m}$ でSi₃N₄層102をバター

ニングした。

【0059】 LPCVD装置により表4の形成条件で選択エピタキシャル成長を行い膜厚約50μmのエピタキシャル層104を形成した。

【0060】 ウエハを180℃熱燐酸溶液に浸し空隙を通してSi₃N₄を除去し、その後さらに49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水との混合溶液(10:6:50)に浸潤させて多孔質層103の選択的エッチングを行なった。

【0061】 0.9mm厚のMo基板101上にウエハから分離したエピタキシャル層104を置き、550℃でアニールしてシリサイド層107を形成した。次にエピタキシャル層104の表面にBCl₃を拡散源として950℃の温度でBの熱拡散を行ってn⁺層108を形成し、0.5μm程度の接合深さを得た。形成されたp⁺層表面のデッド層をウェット酸化後、エッチングにより除去し、約0.2μmの適度な表面膜厚をもった接合深さを得た。このときのウェット酸化工程でエピタキシャル層の空隙内に露出しているMoの表面も酸化され絶縁化される。

【0062】 最後にEB蒸着によりITO透明導電膜(820Å)/集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1μm/400Å))をp⁺層上に形成した。

【0063】 このようにして得られた薄膜結晶シリコン太陽電池についてAM1.5(100mW/cm²)光照射下でのI-V特性について測定したところ、セル面積6cm²で開放電圧0.57V、短絡光電流31.5mA/cm²、曲線因子0.77となり、エネルギー変換効率13.8%を得た。

*【0064】 実施例3

p⁺μc-Si/結晶シリコンヘテロ型太陽電池を製作した。図6(a)~(g)に作製したヘテロ型太陽電池のプロセスを示す。実施例1、2と同様なプロセスによりウエハ601に多孔質シリコン層603を1μm形成しその上にSiO₂膜を堆積してa=120μm、b=600μmでパターニングを行い絶縁層602を形成した。LPCVD法により表4の条件で選択エピタキシャル成長を行い、エピタキシャル層104を積層した。

【0065】 ウエハをHF水溶液に浸し空隙を通してSiO₂を除去し、さらに49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水との混合溶液(10:6:50)に浸潤させて多孔質層603の選択的エッチングを行なった。

【0066】 分離したエピタキシャル層604をCrを蒸着したSUS基板606上に置き、アニール処理によりCr面とエピタキシャル層との界面にシリサイド層607を形成してエピタキシャル層604を基板606に固定した。さらにO₂雰囲気中でアニールして酸化を行ない、エピタキシャル層の空隙内に露出しているCrの表面を酸化した。エピタキシャル層表面に形成されたSiO₂をエッチングで除去した後、エピタキシャル層604の上に通常のプラズマCVD装置により、表5に示す条件でp型μc-Si層609を200Å堆積させた。この時のμc-Si膜の暗導電率は~10¹S・cm⁻¹であった。

【0067】

【表5】

表 5

ガス流量比	基板温度 ℃	圧力 Torr	放電電力 W
SiH ₄ /H ₂ = 1cc/20cc B ₂ H ₆ /SiH ₄ = 2.0 × 10 ⁻⁴	250	0.5	20

【0068】 このようにしてヘテロ型pn接合を形成した後にその上に透明導電膜610としてITOを約850Å電子ビーム蒸着し、さらに集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1μm/400Å))611を形成した。

【0069】 このようにして得られたp⁺μc-Si/結晶シリコンヘテロ型太陽電池のAM1.5光照射下でのI-V特性の測定を行ったところ(セル面積6cm²)、開放電圧0.60V、短絡光電流32mA/cm²、曲線因子0.73となり、変換効率14%という

高い値が得られた。このようにヘテロ接合を用いることによりさらに高い開放電圧が得られる。

【0070】 実施例4

図1に示すようなn⁺p型多結晶太陽電池を液相成長法を用いて作製した。実施例1と同様に500μm厚のp型(100)シリコンウエハ(ρ=0.01Ω・cm)101にHF水溶液中で表3の条件で陽極化成を行ない、ウエハ101に多孔質シリコン層103を形成した。この多孔質シリコンの表面に熱酸化によりSiO₂を3000Å形成し、ウェットエッチングを行なって一

辺が $a=120\mu\text{m}$ の正方形にパターンニングし、 $b=6$ * {0071}
 $00\mu\text{m}$ の間隔で格子点状に絶縁層102を設けた。 * {表6}

表 6

H ₂ 流量 l/min	溶媒 (Sn) 温度 ℃	徐冷速度 ℃/min
2.0	950 → 900	0.5

【0072】液相成長法により表6の条件で選択的エピタキシャル成長を行い、エピタキシャル層104を約45 μm 成長させた。このとき溶媒としてSnを用い、成長前に予めSn中にSiを溶解させて飽和させておいてから徐冷を開始し、或程度の過飽和状態となったところでウエハの多孔質層表面をSn溶液に漬け、所定の時間成長を行った。SiO₂に対してSnはぬれ性が悪いのでSiO₂上にはSiは析出せず、極めて高い選択成長性が保たれる。

【0073】ウエハをHF水溶液に浸し空隙を通してSiO₂を除去し、さらに49%フッ酸と100%アルコールと30%過酸化水素水の混合液(10:6:50)に浸漬させて多孔質層103の選択的エッチングを行なった。分離したエピタキシャル層104をCrを蒸着したSiS基板101上に置き、アニール処理によりCr面とエピタキシャル層との界面にシリサイド層107を形成してエピタキシャル層を基板に固定した。次にエピタキシャル層の表面にPOCl₃を拡散源として900℃の温度でPの熱拡散を行ってn⁺層108を形成し、0.5 μm 程度の接合深さを得た。形成されたn⁺層表面のデッド層をウェット酸化後、エッチングにより除去し、約0.2 μm の適度な表面濃度をもった接合深さを得た。このときのウェット酸化工程でエピタキシャル層の空隙内に露出しているCrの表面も酸化され絶縁化される。

【0074】最後にEB (Electron Beam) 蒸着によりITO透明導電膜(820Å)110/集電電極(Cr/Ag/Cr(200Å/1 μm /400Å))111をn⁺層108上に形成した。

【0075】このようにして得られた薄膜結晶シリコン太陽電池についてAM1.5(100mW/cm²)光照射下でのI-V特性について測定したところ、セル面積4cm²で開放電圧0.58V、短絡光電流31mA/cm²、曲線因子0.75となり、エネルギー変換効率13.5%を得た。

【0076】本発明によれば、ウエハに形成した多孔質シリコン上に成長させた良質なエピタキシャルシリコン

層を非単結晶基板上に転写することができ、これにより従来より高品質で安価な太陽電池が製造できる。

【0077】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれば、特性の良好な結晶薄膜太陽電池を金属基板等の非単結晶基板上に形成することが可能である。これにより、量産性のある安価で良質の薄膜太陽電池を市場に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池の製造工程を説明するための模式図である。

【図2】選択的エピタキシャル成長法について説明するための模式図である。

【図3】本発明の方法によりエピタキシャルシリコンの層がウエハより分離される様子について説明する模式図である。

【図4】本発明の方法によりエピタキシャルシリコンの層がウエハより分離される様子について説明する模式図である。

【図5】選択的エッチング液でエッチングされた多孔質シリコンと単結晶シリコンの厚みの時間依存性について示したグラフである。

【図6】本発明の方法により作製したp⁺ $\mu\text{c-Si}$ /結晶シリコンヘテロ型太陽電池の製造プロセスについて説明するための模式図である。

【符号の説明】

101, 202, 301, 601 Siウエハ
 106, 606 基板
 102, 302, 602 絶縁層
 103, 303, 603 多孔質シリコン層
 104, 203, 304, 604 エピタキシャルシリコン層
 108 p⁺層 (n⁺層)
 609 p⁺ $\mu\text{c-Si}$ 層
 110, 610 透明導電層
 111, 611 集電電極
 105, 305, 605 空隙

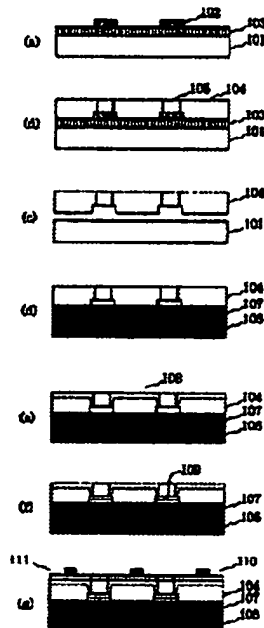
107, 607 金属
109, 608 酸化層

17

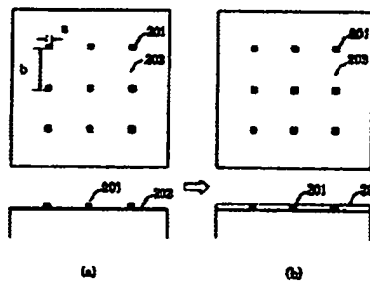
201 非核形成面

18

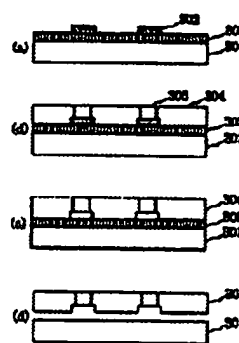
【図1】



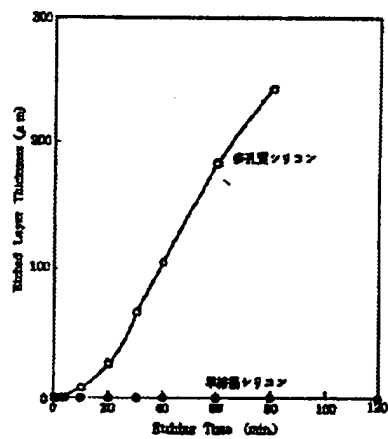
【図2】



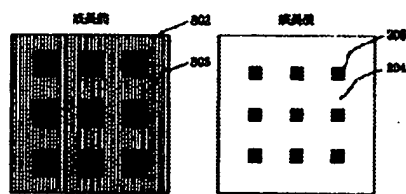
【図3】



【図5】



【図4】



【図6】

